

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09296056 A
(43) Date of publication of application: 18.11.1997

(51) Int. Cl C08J 5/18
B29C 55/12, B32B 27/36, B65D 81/34
// C08G 63/183
B29K 67:00, B29L 7:00

(21) Application number: 08134472 (22) Date of filing: 30.04.1996	(71) Applicant: NIPPON ESTER CO LTD (72) Inventor: KONO JUNICHI UEDA ATSUKO
--	---

(54) POLYESTER FILM FOR LAMINATE AND CONTAINER FOR RETORTABLE POUCHED FOOD AND DRINK

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film for a laminate to be used in preparing retort foods and drinks, which not only shows almost no deposition of CTET during retort treatment, but also is excellent in adhesive properties to a metal, flavor characteristics and the like; and a container for retort foods and drinks

using the same.

SOLUTION: This polyester film for a laminate comprises a polyethylene terephthalate type polyester which contains 2 to 20% by mole of an isophthalate component, which is introduced by copolymerization, and has the following properties: 1.5 to 35% in terms of heat shrinkage in each of longitudinal and lateral directions during heat treatment at 160°C for 15min, and 0.80% or less in terms of the content of a cyclic trimer of ethylene terephthalate in the polyester.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-296056

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/18	CFD		C 08 J 5/18	CFD
B 29 C 55/12			B 29 C 55/12	
B 32 B 27/36			B 32 B 27/36	
B 65 D 81/34			B 65 D 81/34	P
// C 08 G 63/183	NNA		C 08 G 63/183	NNA
			審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 6 頁) 最終頁に統ぐ	

(21)出願番号 特願平8-134472	(71)出願人 000228073 日本エステル株式会社 愛知県岡崎市日名北町4番地1
(22)出願日 平成8年(1996)4月30日	(72)発明者 河野 順一 愛知県岡崎市日名北町4-1 (72)発明者 植田 敏子 愛知県豊田市上郷町2丁目14-3

(54)【発明の名称】 ラミネート用ポリエステルフィルム及びレトルト処理飲食品用容器

(57)【要約】

【課題】 レトルト処理時にC T E Tの析出が極めて少なく、金属缶との接着性及びフレーバー特性等に優れたラミネート用ポリエステルフィルム、並びにこれを用いたレトルト処理飲食品用容器を提供する。

【解決手段】 イソフタル酸成分を2~20モル%共重合したポリエチレンテレフタレート系ポリエステルからなるフィルムであって、160°Cで15分間熱処理したときの熱収縮率が横方向及び縦方向のいずれにおいても1.5~35%であり、かつ、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.80重量%以下であるラミネート用ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソフタル酸成分を2～20モル%共重合したポリエチレンテレフタレート系ポリエステルからなるフィルムであって、160℃で15分間熱処理したときの熱収縮率が横方向及び縦方向のいずれにおいても1.5～35%であり、かつ、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.80重量%以下であることを特徴とするラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項2】 ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルが、二酸化ゲルマニウムを含有するものである請求項1記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項3】 ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルが、溶融重締合及び固相重合を経て製造されたものである請求項1又は2記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のラミネート用ポリエステルフィルムを容器に貼り合わせてなるレトルト処理飲食品用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンテレフタレート環状三量体（以下、「CETE」と略称する。）含有量が少なく、金属缶との接着性及びフレーバー特性等に優れたラミネート用ポリエステルフィルム、並びにこれを用いたレトルト処理飲食品用容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】コンビニエンスストアや自動販売機の普及とともに、炭酸飲料、果汁飲料品、コーヒー飲料やインスタント食品などのレトルト処理飲食品の伸びが著しい。これらは、衛生面から飲料や食品を容器に充填してレトルト殺菌処理（120～130℃のスチーム処理）したり、暖かい状態で食べるため容器に入れたまま加熱処理するものが多い。

【0003】従来、金属缶等の飲食品用容器の内面には、中身の風味やフレーバーを保つと同時に、容器素材の腐食を防止するために溶剤型塗料が塗装されていたが、飲食品を充填した場合に、塗膜に残存する微量の揮発成分が飲食品に移行し、フレーバーを損なうという問題があった。

【0004】一方、従来の塗装法に代えて、ポリエチレンテレフタレート（PET）に代表されるポリエステルフィルムを貼り合わせた金属缶が提案されている。これは、フレーバー特性に優れており、加工時に内面塗装工程や水洗工程がないため、産業廃棄物が少くなり、環境保護の面で好ましいだけでなく、大幅なコストダウンを図れるということで注目されている。

【0005】しかし、通常のPETフィルムは、金属缶との接着性が十分でなく、そのCETE含有量も0.80重量%を超えるものであり、レトルト処理飲食品容器用の

フィルムとして使用するには適したものではなかった。

【0006】ポリエステルフィルムと金属缶との接着性を向上させるためには、熱収縮率の大きいポリエステルフィルムを用いることが必要で、例えば、特開平2-57339号公報には、溶融重締合法によりイソフタル酸もしくはフタル酸を共重合したPET系ポリエステルからなるフィルムが提案されている。しかし、このフィルムを貼り合わせた金属缶をレトルト処理すると、CETEがフィルムの表面に析出して缶の中身が汚染されるという問題があった。

【0007】また、特開平5-255491号公報には、イソフタル酸とジエチレングリコールとを共重合したPET系ポリエステルを用い、CETE含有量が0.40重量%以下とした延伸フィルムが提案されている。しかし、このフィルムを貼り合わせた金属缶は、レトルト処理により、CETEがフィルムの表面に析出することはないが、一般に耐熱性が悪くなることに加えて、CETE以外のオリゴマー成分がレトルト処理時に析出して金属缶の中身が汚染されるという問題があった。

【0008】さらに、特開平7-52242号公報には、エチレンテレフタレート単位が70%以上、CETE含有量が0.7重量%以下であるポリエステルフィルムを、金属ラミネート用フィルムとして用いることが提案されている。同公報には、固相重合でCETE含有量を低減させた後、水で抽出しさらにCETE含有量を低減させたポリエステルを製膜してフィルムとし、これを金属ラミネート用フィルムとして使用することが開示されているが、金属缶との接着性が十分でないという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、レトルト処理時にCETEの析出が極めて少なく、金属缶との接着性及びフレーバー特性等に優れたラミネート用ポリエステルフィルム、並びにこれを用いたレトルト処理飲食品用容器を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、溶融重締合により特定量のイソフタル酸を共重合したPET系ポリエステルを固相重合させたポリエステルで、特定の熱収縮率を有するフィルムを構成することで、この目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。

(1) イソフタル酸成分を2～20モル%共重合したPET系ポリエステルからなるフィルムであって、160℃で15分間熱処理したときの熱収縮率が横方向及び縦方向のいずれにおいても1.5～35%であり、かつ、CETE含有量が0.80重量%以下であることを特徴とするラミネート用ポリエステルフィルム。

(2) 上記のラミネート用ポリエステルフィルムを容器に貼り合わせてなるレトルト処理飲食品用容器。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明におけるPET系ポリエステル（以下、「ポリエステル」という。）は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主成分とし、イソフタル酸成分を特定量共重合させたものである。

【0014】ポリエステルには、その特性が損なわれない範囲で上記以外の成分が共重合されていてもよい。そのような共重合成分としては、例えば、フタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペントエリスリトール等の2官能以上の脂肪族アルコール成分、4-オキシ安息香酸、 ϵ -カプロラクトン等のオキシカルボン酸成分、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール成分、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール等の脂環族ジオール成分等が挙げられる。

【0015】イソフタル酸成分の共重合量は、ポリエステルを構成する全酸成分に対して2~20モル%とすること必要である。この共重合量が2モル%未満では、フィルム中のCTET含有量が多くなり、金属缶との接着性も低下する。一方、この共重合量が20モル%を超えると、ポリマーが非晶性となり、固相重合できないばかりか、フィルムに成形するのが難しくなるので好ましくない。

【0016】さらに、ポリエステルは、結晶性であることが好ましく、融点が190°C以上であることが望ましい。融点を有しない非晶性のポリエステルでは、フィルム化の際に結晶配向化が十分に進行しないため、実用に供することのできる強度のフィルムとすることができない。また、融点が190°C未満のものでは、フィルムの耐熱性が劣るので好ましくない。

【0017】次に、ポリエステルを製造する方法について説明する。本発明におけるポリエステルは、まず初めに、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主原料とし、エステル化反応によりエステル化物を得る。次いで、得られたエステル化物にイソフタル酸成分を添加して、重縮合触媒の存在下に溶融重縮合を行った後、固相重合を行う。

【0018】本発明では、エステル化物は、通常、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応により得られるビス-(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート（以下、「BHET」と略称する。）及び/又はその低重合体に、テレフタル酸とエチレングリコールとを添加し、窒素ガス下、160~280°Cの温度でエステル化

反応を行って得ることができる。

【0019】次に、このエステル化物にイソフタル酸、もしくはイソフタル酸とエチレングリコールとの反応生成物を添加し、重縮合触媒の存在下に、通常、0.01~1.3 hPa程度の減圧下で260~310°C、好ましくは275~290°Cの温度で溶融重縮合を行って、ポリエステルのプレポリマー（以下、「プレポリマー」という。）を得る。

【0020】重縮合触媒としては、アンチモン、ゲルマニウム、スズ、チタン、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、コバルト等の金属の化合物や、5-スルホサリチル酸、o-スルホ安息香酸無水物等の有機スルホン酸化合物が好適に用いられる。これらの中では、得られるポリエステルの色調及び透明性の点でゲルマニウム化合物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。

【0021】この際、重縮合触媒の添加量は、ポリエステルを構成する全酸成分1モルに対して 5×10^{-5} ~ 5×10^{-3} モルの範囲とすることが好ましく、 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} モルの範囲とすることが特に好ましい。この添加量が 5×10^{-5} モル未満では、極限粘度の大きなポリエステルが得られない。一方、この添加量が 5×10^{-3} モルを超えると、ポリエステルの色調及び透明性が低下するので好ましくない。

【0022】溶融重縮合により製造されるプレポリマーは、通常、その極限粘度が0.35~0.65の範囲のものであり、CTETの含有量が0.80重量%を超えるものである。そこで、このプレポリマーを製膜してラミネート用フィルムとして用いると、レトルト処理時にCTETが析出し易い。したがって、本発明においては、次に固相重合を行うことが必要である。

【0023】固相重合は、溶融重縮合により得られたプレポリマーを、通常、直径2~5mm、長さ3~6mm、好ましくは直径3~4mm、長さ4~5mmのチップにした後、不活性ガスの流通下あるいは減圧下で、ポリエステルの融点未満の温度で、5時間以上、好ましくは10時間以上行うことが好ましい。この際、固相重合の温度は、融点よりも10°C以上低く、かつ160°C以上とすることがより好ましい。この温度が160°C未満ではCTETの含有量の減少速度が遅く、固相重合に長時間を要する。一方、この温度が融点付近の温度では、当然ながらチップが融着するので好ましくない。

【0024】また、固相重合に先だって、固相重合を行う温度よりも低い温度で予備結晶化を行うと、固相重合が効率よく進行する。この予備結晶化工程は、プレポリマーのチップを乾燥状態で、通常100~150°Cの温度で30分間~8時間加熱して行う。

【0025】上記した方法により得られるポリエステルは、通常、その極限粘度が0.50~1.0の範囲のものであり、CTETの含有量が0.60重量%以下のものである。本

発明においては、次にこれを成形してフィルムとする。

【0026】本発明のフィルムは、通常、上記のポリエスチルに滑剤を添加して製膜することにより得られる。この際、滑剤としては、二酸化ケイ素、カオリン、クレ一、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、リン酸カルシウム等の無機系滑剤、シリコーン粒子、テレフタル酸カルシウム等の有機系滑剤が用いられるが、無機系滑剤が好ましい。

【0027】ポリエスチルには、滑剤のほか、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帶電防止剤等の添加剤を含有させることができる。

【0028】本発明のフィルムは、従来のP E T フィルムと同様にして製造することができる。すなわち、滑剤等を含有したポリエスチルを十分に乾燥させた後、押出機にてポリマーの融点より10~80°C高い温度で溶融し、Tダイあるいはサーキュラーダイからシート状又は円筒状に吐出させ、これを冷却ロール又は水等の冷媒中に導いて冷却固化させ、未延伸フィルムを得る。続いて、この未延伸フィルムをオープンもしくは延伸ロール等を用いて延伸し、本発明のフィルムとする。延伸方法としては、未延伸フィルムの幅方向にのみ延伸する一軸延伸法、未延伸フィルムの長手方向に延伸してから幅方向に延伸する逐次二軸延伸法、あるいは未延伸フィルムの両軸方向を同時に延伸する同時二軸延伸法が採用される。

【0029】延伸温度は、通常40~160°C、好ましくは70~140°Cで、延伸倍率はフィルムの少なくとも一軸方向に2~5倍の範囲とするのが好ましい。さらに延伸後に、熱処理や表面処理工程等を行ってもよい。

【0030】このようにして得られた本発明のポリエスチルフィルムは、160°Cで15分間熱処理したときの熱収縮率が横方向及び縦方向のいずれにおいても1.5~35%であり、かつ、C T E T 含有量が0.80重量%以下であることが必要である。この熱収縮率が1.5%未満であっても35%を超えて、金属缶との接着性が低下するので好ましくない。また、C T E T 含有量が0.80重量%を超えると、レトルト処理時にC T E T がフィルム表面に析出し、飲食品を汚染するので好ましくない。

【0031】さらに、本発明のポリエスチルフィルムは、厚みが10~30μmであることが好ましい。

【0032】そして、得られたポリエスチルフィルムを金属板や紙、樹脂シート等に貼りあわせ、これを成形することによって本発明のレトルト処理飲食用容器を得ることができる。この際、ポリエスチルフィルムを金属板に貼り合わせるには、金属板を加熱しておき、フィルムを貼合わせた後、急冷し、金属板に接するフィルムの少なくとも表層部を溶融して融着させればよい。

【0033】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例における特性値は次のようにして測定した。

(a) 極限粘度 [η]

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20°Cで測定した。

(b) 融点(T m)

示差走査熱量計(パーキンエルマー社製DSC-7型)を用いて、昇温速度20°C/分で測定した。

(c) イソフタル酸成分の共重合量

ポリエスチルをメタノール分解し、分解液中のイソフタル酸成分をガスクロマトグラフ(島津製作所社製、GC-14A)にて定量した。

(d) C T E T 含有量

ポリエスチルフィルムをヘキサフルオロイソプロパンノル/クロロホルム(1/1、容量比)の混合溶媒に溶解した後、アセトニトリル中に投入してポリマー成分を沈澱させ、メンブランフィルターで濾過した濾液中のC T E T を高速液体クロマトグラフ(ウォーターズ社製、600E)にて定量した。

(e) 热収縮率

縦10mm、横13mmのフィルム片を、160°Cの熱風乾燥機中で15分間熱処理した後の縦方向(MD)及び横方向(T D)の長さを測定することにより求めた。

(f) フレーバー特性

煎茶、緑茶、ウーロン茶、ミルクコーヒーを充填した4種の飲料缶を125°C×30分間の条件でレトルト処理したものについて、一般消費者から選定したパネラー10人の官能検査により評価した。各飲料について各人が5(最高)~1(最低)の5段階で評価し、10人の合計点で示した。(すべての食品について35以上であれば合格である。)

【0034】実施例1

B H E T 及びその低重合体の存在するエステル化反応缶に、テレフタル酸(T P A)とエチレングリコール(E G)とのモル比1/1.6のスラリーを連続的に供給し、温度250°C、圧力50 hPaGの条件で反応させ、滞留時間8時間として反応率95%のエステル化物を連続的に得た。このエステル化物58.2kgを重締合反応缶に移送し、イソフタル酸(I P A)1.6kg(3.2モル%の仕込み割合に相当する)、滑剤として生成ポリマー量に対して0.08重量%となる量の二酸化ケイ素微粒子、及び全酸成分1モルに対して 3×10^{-4} モルとなる量の二酸化ゲルマニウムを添加した後、重締合反応缶内を徐々に減圧にして、最終的に圧力0.67 hPa、温度280°Cで2時間溶融重締合を行った。溶融重締合が完結した時点で、重締合反応缶から[η]0.55のプレポリマーを払出して、直径3mm、長さ4mmのプレポリマーのチップを得た。次いで、このチップを回転式固相重合装置に仕込み、1.33 hPaの減圧下、70°Cで2時間予備乾燥した後、130°Cで4時間乾燥させて結晶化させた。続いて、圧力を0.67 hPaに減圧してから220°Cに昇温し、この温度で18時間固相重合を行ってポリエスチルを得た。次に、このポリエスチル

を 290°Cで溶融してTダイから吐出し、55°Cの冷却ドラム上にキャストしてフィルム状に成形した後、周速差をもたせた一对のローラ間で95°Cで縦方向に 3.7倍延伸した。次いで、テシターに送り込み、フィルム両側をクリップで把持しつつ、105°Cで横方向に 4.0倍延伸し、さらに横方向に緊張下で 205°Cで10秒間熱固定して、厚み15μmの二軸延伸フィルムとした。さらに、この延伸フィルムを金属缶の内側及び外側に貼合わせた飲食品用容器を作製し、この中に飲料を充填し、125°C×30分間の条件でレトルト処理をしたところ、C T E T の析出は認められなかった。

【0035】実施例2～5

I P Aの仕込み割合、プレポリマーの〔η〕、固相重合温度及び固相重合時間を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0036】実施例6

プレポリマー1kgに対して 3.0リットル/hrの流量で窒素ガスを流しながら固相重合を行った以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0037】比較例1

厚み15μmのポリブチレンテレフタレート(PBT)フィルムを用いて、実施例1と同様な飲食用容器を作製した。

【0038】比較例2

固相重合時間を2時間に変えた以外は、実施例4と同様にして、ポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0039】比較例3

I P Aの仕込み割合、プレポリマーの〔η〕及び固相重合時間を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同

様にしてポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0040】比較例4

固相重合温度及び固相重合時間を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0041】比較例5

プレポリマーの〔η〕が0.33の時点での溶融重縮合を終了したが、溶融粘度が低すぎて、チップ状にカッティングできなかった。

【0042】比較例6

I P Aの仕込み割合を変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0043】比較例7

I P Aの仕込み割合を変えた以外は、実施例1と同様にして溶融重縮合してプレポリマーを得た。このプレポリマーは非晶性のため、固相重合が殆ど進行しなかったので、70°Cで2時間、さらに 120°Cで8時間乾燥した後、実施例1と同様にしてフィルムを作製したが、十分な強度のフィルムとことができなかった。

【0044】比較例8

3×10^{-4} モルの二酸化ゲルマニウムの代わりに、 2×10^{-4} モルの三酸化アンチモンを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを製造し、これを用いてフィルム及び飲食品用容器を作製した。

【0045】上記実施例及び比較例におけるI P Aの仕込み割合、得られたポリエステル、フィルム及び飲食品用容器の特性値を表1にまとめて示す。

【0046】

【表1】

	IPA 仕込み 割合 (%)	プレポリマー	固相重合		ポリエステル			フィルム		飲食品用容器					レトルト処理 後CTET 折出		
			(η)	Tm (°C)	温度 (°C)	時間 (hr)	IPA 成分 共重合量 (%)	(η)	CTET 含有量 (wt%)	CTET 含有量 (wt%)	熱収縮率(%)	MD	TD	煎茶	緑茶	ケーブル	
実施例	1	3.2	0.55	249	220	18	3.1	0.75	0.35	0.75	2.0	1.7	49	40	42	47	なし
	2	5.5	0.40	240	210	20	5.3	0.60	0.28	0.53	2.2	2.0	49	47	44	45	なし
	3	8.2	0.50	229	200	15	8.0	0.65	0.48	0.68	3.5	3.3	47	41	48	44	なし
	4	15.0	0.61	214	185	10	14.8	0.63	0.55	0.70	15.6	15.1	44	47	47	43	なし
	5	20.0	0.64	195	165	5	19.5	0.65	0.51	0.60	35.0	34.5	43	48	49	43	なし
	6	3.2	0.55	249	220	18	3.1	0.73	0.36	0.76	2.0	1.7	49	41	42	48	なし
比較例	1	PBT	0.65	225	—	—	—	—	—	—	2.9	2.5	22	27	29	33	なし
	2	15.0	0.61	214	185	2	14.8	0.63	0.58	0.73	10.6	10.1	48	42	43	40	あり
	3	3.2	0.70	249	220	4	3.0	0.79	0.65	0.93	2.0	1.8	48	41	45	47	あり
	4	3.2	0.55	249	150	25	3.1	0.56	0.84	0.92	2.0	1.7	47	44	42	43	あり
	5	3.2	0.33	247	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	あり
	6	1.0	0.55	252	220	18	0.9	0.76	0.29	0.85	1.5	1.3	43	46	42	44	あり
	7	25.0	0.55	なし	—	—	24.8	—	—	0.45	—	—	—	—	—	—	あり
	8	3.2	0.55	220	249	18	3.1	0.81	0.22	0.95	0.89	0.04	46	40	45	46	あり

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、C T E T 等のオリゴマー含有量が少ないラミネート用ポリエステルフィルムを得ることができる。このフィルムはフレーバー特性に優

れているので、貼り合わせて飲食品用容器として用いても、レトルト処理により飲食品を汚染したり、飲食品の味を損なったりすることがない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 29 K 67:00

B 29 L 7:00